

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008825916 **Image available**

WPI Acc No: 1991-329929/ 199145

XRAM Acc No: C91-142752

XRPX Acc No: N91-252593

Polycarbonate copolymer - comprises aromatic carbonate repeating units useful as charge transferring layer in photographic layer

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3221522	A	19910930	JP 9016083	A	19900129	199145 B
JP 2931353	B2	19990809	JP 9016083	A	19900129	199937

Priority Applications (No Type Date): JP 9016083 A 19900129

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 3221522	A	12
------------	---	----

JP 2931353	B2	12	C08G-064/12	Previous Publ. patent JP 3221522
------------	----	----	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 3221522 A

Polycarbonate copolymer comprises (A) a repeating unit of formula (I). In (I) R1 and R2 are each independently H atom, a 1-4C alkyl or a 1-4C alkoxy gp., X is a bond, -O-, -S-, -CH2- or -C(CH3)2- and n = 0 or 1 and (B) a repeating unit of formula. -(-O-Y-O-C(O)-)- (II). In (II) Y = (III) to (VI). In the formulae, R3 and R4 are each independently methyl or phenyl gp. in a mol. ratio of (A)/((A)+(B)) = 0.01-0.99 and has a reduced viscosity of at least 0.2 dl/g as measured for the 0.5 g/dl soln. in methylene chloride at 20 deg.C.

The polycarbonate copolymer is prepd. by reacting a bifunctional hydroxyarylamine cpd. of formula (VII) and a bifunctional hydroxyalyl cpd. of formula HO-Y-OH and a carbonate ester-forming cpd.

USE/ADVANTAGE - Polycarbonate copolymer is used as a charge-transferring layer in a photographic layer comprising a charge-generating layer and such a charge-transferring layer laminated on an electroconductive base board. It is not gelated to whiten and develops no solvent crack and retains high mechanical strength and electronic photographic activity. (12pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: POLYCARBONATE; COPOLYMER; COMPRISE; AROMATIC; CARBONATE;

REPEAT; UNIT; USEFUL; CHARGE; TRANSFER; LAYER; PHOTOGRAPH; LAYER

Derwent Class: A23; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): C08G-064/12

International Patent Class (Additional): G03G-005/05

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E06B; A12-L05D; G06-A06; G06-C14; G06-F06; G06-F07

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0034 0035 3003 0203 0211 0042 0226 0231 1292
1375 1377 1446 2043 2064 2071 2148 2150 2172 2262 2266 2318 2370 2559
2589 2599 2608 2613 2629 2718 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 038 04- 05- 06- 09- 13- 143 15- 151 155 157 158 220 221 222
225 239 247 262 273 293 297 316 329 335 344 355 385 398 42- 477 512
516 518 541 546 548 551 552 567 658 659 689 721 725

Derwent Registry Numbers: 0345-U; 0668-U

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-221522

⑤Int.Cl.⁵C 08 G 64/12
G 03 G 5/05

識別記号

NQA
101

庁内整理番号

8933-4 J
6906-2H

⑩公開 平成3年(1991)9月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑥発明の名称 ポリカーボネート共重合体とその製造法及びこれを用いた電子写真
感光体

⑪特 願 平2-16083

⑫出 願 平2(1990)1月29日

⑬発明者 川崎 信夫 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑭出願人 出光興産株式会社 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑮代理人 弁理士 穂高 哲夫 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

明細書

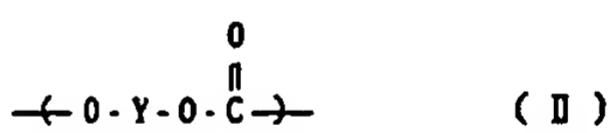
1. 発明の名称

ポリカーボネート共重合体とその製造法及びこれを用いた電子写真感光体

を表し、

nは0又は1の整数を表す。)

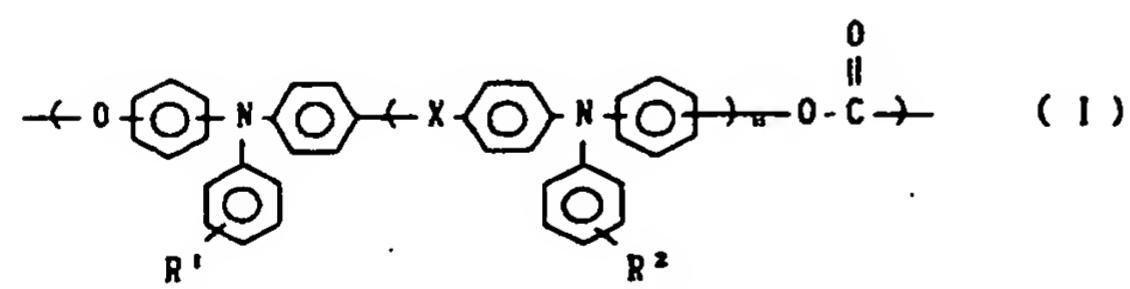
で表される繰り返し単位と、下記一般式



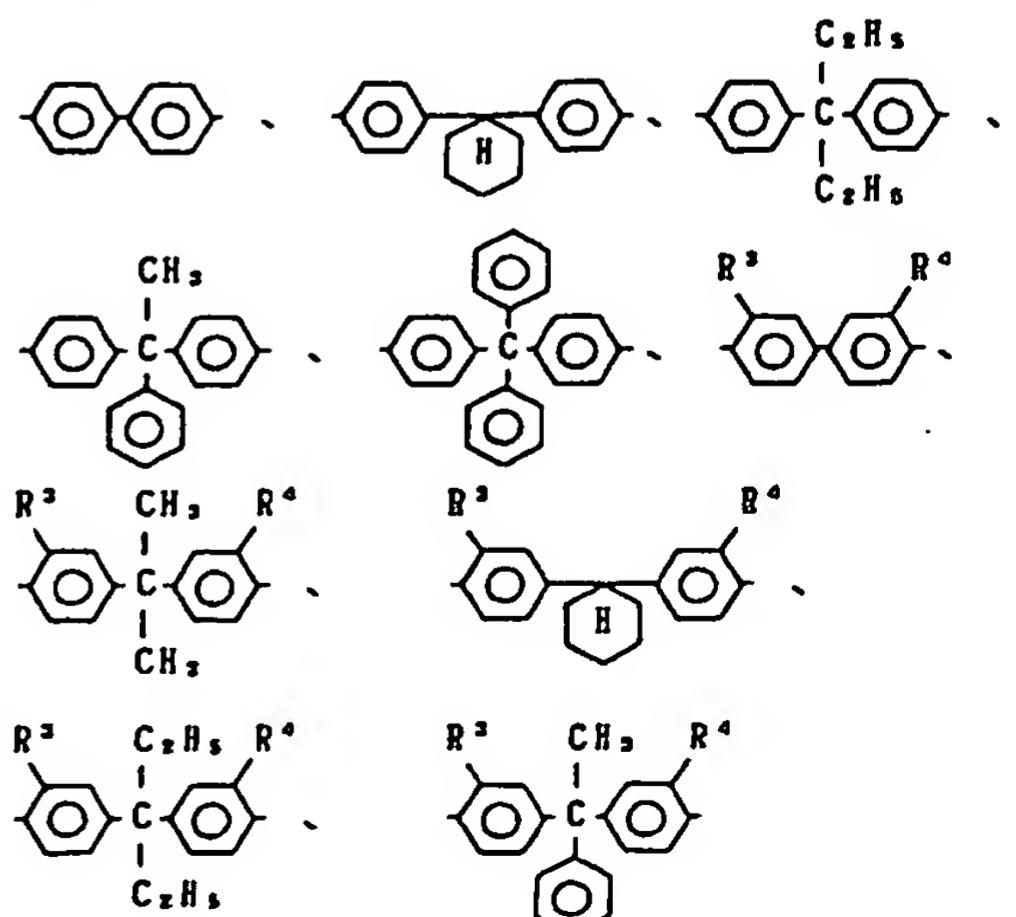
(式(II)中、Yは

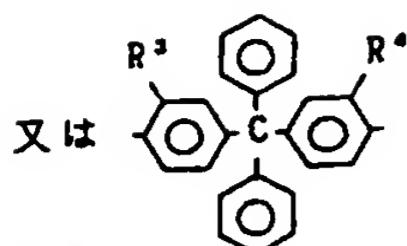
2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式



(式(I)中、R¹及びR²は、各々独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシル基を表し、Xは直接結合、-O-、-S-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₆H₄-、-C₆H₄CH₃-、又は>N-C₆H₄-)



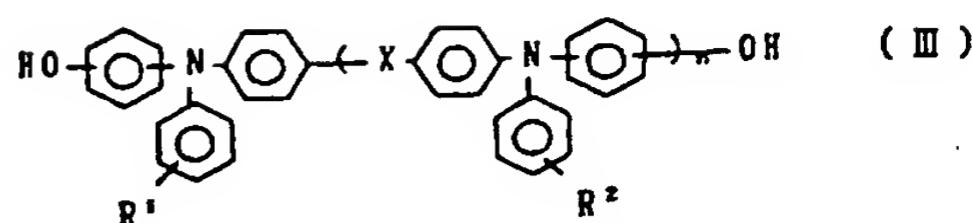


を表し、

但し、R³及びR⁴は、各々独立にメチル基又はフェニル基を表す。)

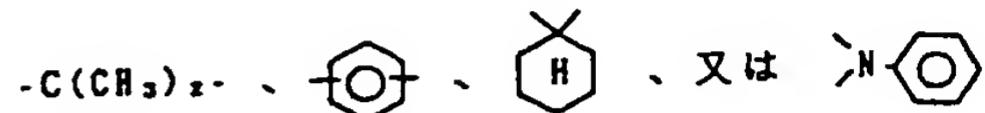
で表される繰り返し単位を有し、かつ式(I)で表される繰り返し単位の含有量と式(II)で表される繰り返し単位の含有量との合計量に対する式(I)で表される繰り返し単位の含有量の割合(モル比[(I)/(I)+(II)])がモル比で0.01~0.99であり、塩化メチレンを溶媒とする0.5g/dL濃度の溶液の20℃における還元粘度[η_{red}/c]が0.2dL/g以上であることを特徴とするポリカーボネート共重合体。

2. 下記一般式



[式(III)中、R¹及びR²は、各々独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシル基を表し、

Xは直接結合、-O-、-S-、-CH₂-、



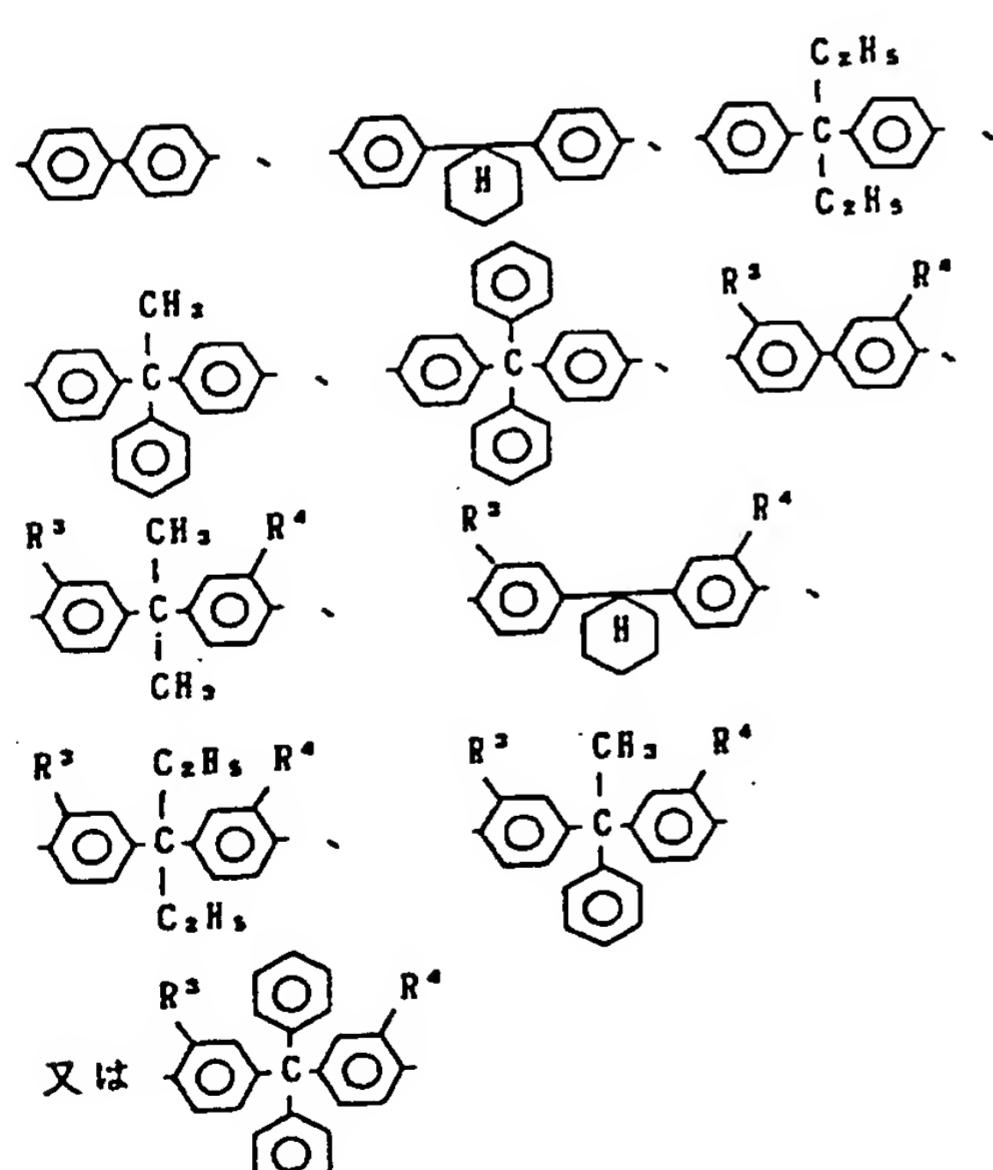
を表し、

nは0又は1の整数を表す。)

で表される2官能性ヒドロキシアリールアミン化合物と、下記一般式



[式(IV)中、Yは



を表し、

但し、R³及びR⁴は、各々独立にメチル基又はフェニル基を表す。)

で表される2官能性ヒドロキシアリール化合物と、炭酸エステル形成性化合物とを反応させることを特徴とする請求項1記載のポリカーボネート共重合体の製造法。

3. 導電性基板上に、電荷発生層と電荷輸送層とを有する感光層を設けた電子写真感光体において、請求項1記載のポリカーボネート共重合体を、電荷輸送物質として、感光層中の電荷輸送層中に用いたことを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光導電性を有し、電子写真感光体中の電荷輸送層材料として好適に用いられる新規なポリカーボネート共重合体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、電荷輸送層材料として用いた場合、それ自体優れた電荷輸送物質として機能するのみならず、長期にわたり優れた機械的強度及び電子写真特性を維持する耐久性に優れた電子写真感光体を提供しうる新規なポリカーボ

ネート共重合体に関するものである。

さらに本発明は、上記の新規なポリカーボネート共重合体の製造法、及びそれを用いた電子写真感光体に関するものである。

(従来の技術)

最近の電子写真感光体は、感光層が少なくとも、露光により電荷を発生する電荷発生層と電荷を輸送する電荷輸送層との二層を有する積層型の有機電子写真感光体が主流となってきている。この積層型の有機感光体においては、電荷輸送層として、低分子電荷輸送物質をバインダー樹脂に分散、溶解し、キャスティングしたものが広く用いられ、バインダー樹脂としては、電子写真感光体の耐刷性向上の観点から、機械的強度、耐熱性、電気的性質に優れるポリカーボネートが主として使用されている。

しかしながら、このポリカーボネートをバインダー樹脂とする電荷輸送層においても、光導電作用を向上させるために、低分子電荷輸送物質は重

量比で4～5割の量で用いられている。そのため、耐刷性向上を目的としたバインダー樹脂としてのポリカーボネート本来の機能が十分発揮されていない。

ゼロックス・コーポレーションが開発し、特開昭64-9964号公報に開示されたポリアリールアミン化合物は、アリールアミン系低分子電荷輸送物質をビスフェノールA又はグリコールクロロホルメート化合物と共に重合させた光導電作用を持つポリカーボネートであり、このポリカーボネートはそれ自体が電荷輸送物質として機能し、前記問題点を解決する一手法と考えられる。しかし、このポリカーボネートは、アリールアミン化合物との共重合成分がビスフェノールA又はグリコールクロロホルメート化合物であり、また、これらを1:1のモル比で共重合させたものであるため、表面硬度が低く、耐刷性向上効果が十分に得られない。

また、この他にも下記①～③の如き問題点も有している。

① 電子写真感光体作製時において、電荷輸送層を塗布する際、用いる溶媒によっては塗工液が白化(ゲル化)したり、電荷輸送層が容易に結晶化を起こすことがある。この結晶化を起こした部分では、光減衰がなく、電荷は残留電位となって残り、画質上ディフェクトとなって出現する。

② 電荷輸送層上に更に他の層を塗布する時に、用いる溶媒によっては、電荷輸送層のソルベントクラックという現象が生じる。すなわち、一度塗布形成された電荷輸送層を再び他の溶媒にさらすことによって、電荷輸送層の機械的強度が著しく低下するという現象が生じる。このような電子写真感光体を用いて複写機中で長時間回転させると、電荷輸送層に亀裂が生じ、それがコピー上にひび割れとなって現れる。

③ ビスフェノールAやグリコールクロロホルメート化合物をコモノマーとする共重合体を用いた電荷輸送層は、下地との密着性が悪く、剥離しやすいため、結局は耐刷寿命が短くなるという欠点がある。ここでいう下地とは、通常の場合電荷発

生層を指すが、正帯電型電子写真感光体のように導電体の上に電荷輸送層及び電荷発生層を順次積層する場合には、導電体が下地となり、また、電子写真特性の向上を目的に導電体と電荷輸送層と電荷輸送層との間にブロッキング層や中間層を設けた場合には、それらの層が下地となる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、優れた光導電性を有し、電子写真感光体の電荷輸送層形成材料として好適に用いられ、電子写真感光体の作製時に塗工液が白化(ゲル化)したりソルベントクラックを発生することなく、電子写真特性及び耐刷性に優れた電子写真感光体をもたらしうるポリカーボネート共重合体を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記ポリカーボネート共重合体の製造法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、上記ポリカーボネート共重合体を電荷輸送層形成材料として製造される電子写真特性及び耐刷性に優れた電子写真感光

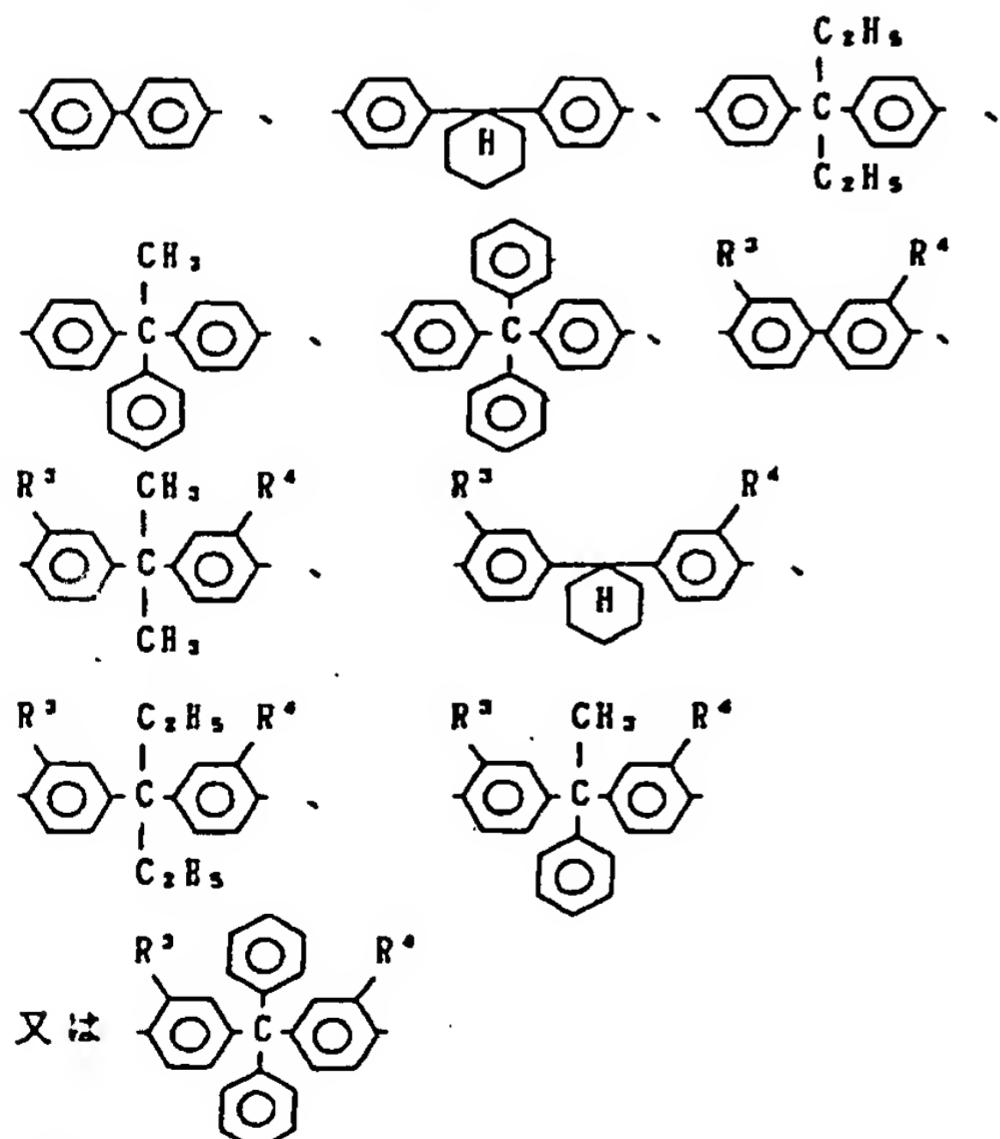
体を提供することにある。

即ち、本発明は、下記一般式

(課題を解決するための手段)

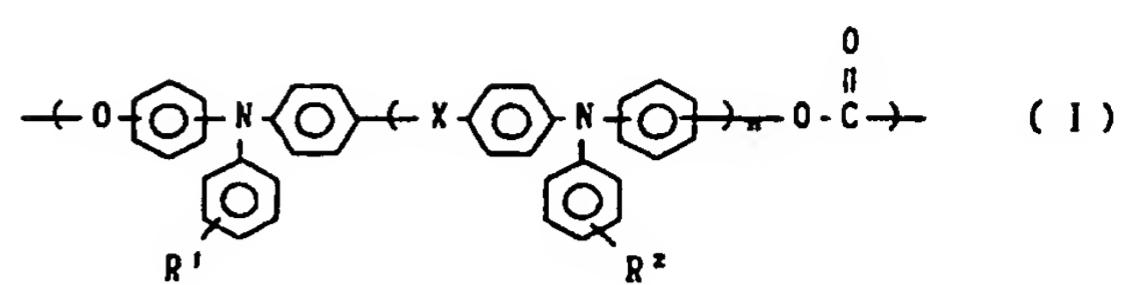
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、2官能性フェノール基を有する特定のアリールアミン化合物と特定の構造を有する2官能性アリール化合物とを特定の割合で共重合させて得られ、かつ特定の粘度を有するポリカーボネート共重合体が光導電性を有し、アリールアミン化合物とビスフェノールA又はグリコールクロロホルメート化合物とを共重合させて得られるポリカーボネートと同等、あるいはこれを若干上回る電子写真特性を示し、一方、電子写真感光体の作製時に電荷輸送層形成用の塗工液が白化(ゲル化)することがなく、また電荷輸送層にソルベントクラックを発生することがなく、長期間にわたって優れた機械的強度及び電子写真特性を維持する実用上優れた電子写真感光体を提供しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(式(Ⅱ)中、Yは



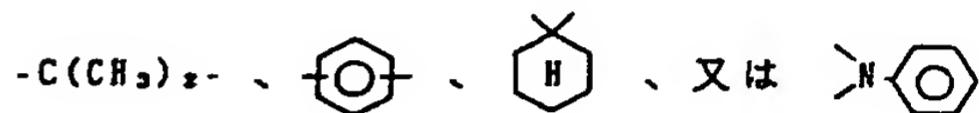
を表し、

但し、R³及びR⁴は、各々独立にメチル基又はフェニル基を表す。】



[式(Ⅰ)中、R¹及びR²は、各々独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシル基を表し、

Xは直接結合、-O-、-S-、-CH₂-、



を表し、

nは0又は1の整数を表す。】

で表される繰り返し単位と、下記一般式



で表される繰り返し単位を有し、かつ式(Ⅰ)で表される繰り返し単位の含有量と式(Ⅱ)で表される繰り返し単位の含有量との合計量に対する式(Ⅰ)で表される繰り返し単位の含有量の割合(モル比[(Ⅰ)/(Ⅰ)+(Ⅱ)]]がモル比で0.01~0.99であり、塩化メチレンを溶媒とする0.5g/dL濃度の溶液の20℃における還元粘度が0.2dL/g以上であることを特徴とするポリカーボネート共重合体を提供するものである。

本発明のポリカーボネート共重合体中、式(Ⅰ)で表される繰り返し単位の含有量と式(Ⅱ)で表される繰り返し単位の含有量との合計量に対する式(Ⅰ)で表される繰り返し単位の含有量の割合(モル比[(Ⅰ)/(Ⅰ)+(Ⅱ)]]はモル比で0.01~0.99、好ましくは0.05~0.95である。式(Ⅰ)の繰り返し単位のモル比が0.01未満であると、ポリカーボネート共重合体の光導電性が不十分となり、電荷輸送層として機能しえなくなる。一方このモル比が0.99を超えると、電子写真感光体として十分な機械的強度

が得難く、また耐剝離性の向上効果も十分に得られない。

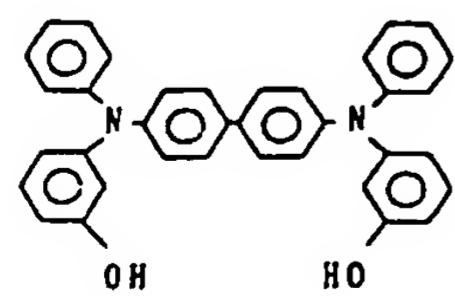
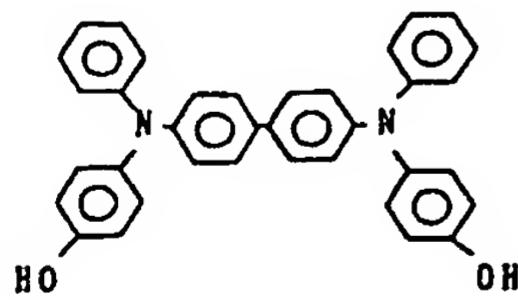
また、本発明のポリカーボネート共重合体は、塩化メチレンを溶媒とする0.5g/dl濃度の溶液の20℃における還元粘度 [η_{sp}/c] が0.2dl/g以上、好ましくは0.25dl/g以上のものである。この還元粘度が0.2dl/g未満であると、共重合体の機械的強度が低く、実用性に乏しい。

本発明のポリカーボネート共重合体は、一般式(I)で表される繰り返し単位1種又は2種以上及び一般式(II)で表される繰り返し単位1種又は2種以上を有するものである。

前記一般式(I)及び(III)中のR¹及びR²のそれぞれは具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基及びtert-ブトキシ基である。

(式(IV)中、Yは上記と同じ意味を有する。)で表される2官能性ヒドロキシアリール化合物と、炭酸エステル形成性化合物とを反応させることにより製造することができる。

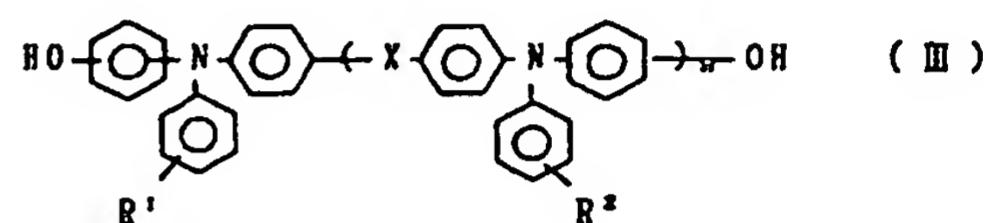
一般式(I)で表される繰り返し単位を形成するための一般式(III)で表される2官能性ヒドロキシアリール化合物としての代表的な例としては、次のものが挙げられる。



なお、R¹とR²とは、互いに同一の基であってもよく、異なった基であってもよい。

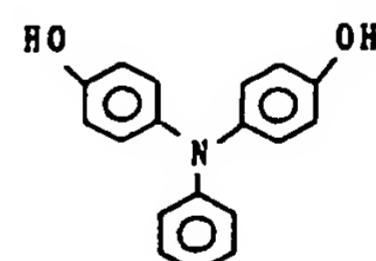
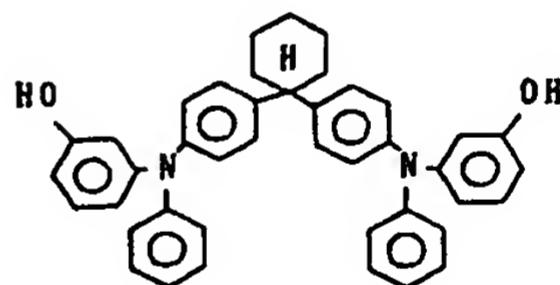
前記一般式(II)及び(IV)中のR¹及びR²のそれぞれはメチル基又はフェニル基であり、互いに同一の基であってもよく、異なった基であってもよい。

前記一般式(I)及び(II)で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体は、本発明の方法に従い、下記一般式



(式(III)中、R¹、R²及びnは上記と同じ意味を有する。)

で表される2官能性ヒドロキシアリールアミン化合物と、下記一般式



一般式(II)で表される繰り返し単位を形成するための一般式(IV)で表される2官能性ヒドロキシアリール化合物は、具体的には4,4'-ヒドロキシビフェニル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ジフェニルメタン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキ

シフェニル) プロパン、2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、3,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ベンタン、3,3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) ベンタン、3-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) ベンタン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)

ル)-1,1-ジフェニルメタン、1,1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ジフェニルメタン、及び1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ジフェニルメタンである。

これらの中でも、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン及び1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ジフェニルメタンが好ましく用いられる。

共重合方法としては、炭酸エステル形成性化合物としてホスゲン等のカーボネート前駆体を用い、これら2官能性ヒドロキシアリールアミン化合物と、2官能性ヒドロキシアリール化合物と、上記カーボネート前駆体とを、適当な酸結合剤の存在下に適当な溶媒中で重縮合する方法、炭酸エステル形成性化合物としてビスアリールカーボネートを用い、これら2官能性ヒドロキシアリールアミン化合物及び2官能性ヒドロキシアリール化合物

と、ビスアリールカーボネートとのエステル交換反応を行う方法などを用いることができる。

前記酸結合剤としては、公知のものなど各種のものが使用でき、具体的には、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ビリジン等の有機塩基あるいはこれらの混合物などが用いられる。

また、溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン、キシレン等が用いられる。更に、重縮合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミン又は第四級アンモニウム塩などの触媒を、また、重合度を調整するために、p-ヒープチルフェノールやフェニルフェノールなどの分子量調節剤を添加して反応を行うことが望ましい。また、所望に応じ、亜硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイトなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。反応は通常0~150℃、好ましくは5~40℃の範囲の温度で行われる。反応時間は反応温度によって左右されるが、通常0.5分~10時間、好ましくは1分~2時間である。ま

た反応中は、反応系のpHを10以上に保持することが望ましい。

一方、後者のエステル交換法においては、前記2官能性ヒドロキシアリールアミン化合物及び2官能性ヒドロキシアリール化合物と、ビスアリールカーボネートとを混合し、減圧下で高温において反応させる。反応は通常150~350℃、好ましくは200~300℃の範囲の温度において行われ、また減圧度は最終で好ましくは1mmHg以下にして、エステル交換反応により生成したビスアリールカーボネートから由来するフェノール類を系外へ留去させる。反応時間は反応温度や減圧度などによって左右されるが、通常1~4時間程度である。反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましく、また、所望に応じて前記の分子量調節剤や酸化防止剤などを添加して、反応を行うこともできる。

本発明は更に、導電性基板上に、電荷発生層と電荷輸送層とを有する感光層を設けた電子写真感光体であって、本発明のポリカーボネート共重合

体を電荷輸送物質として感光層中の電荷輸送層中に用いた電子写真感光体をも提供するものである。

本発明の電子写真感光体は、電荷発生層上に電荷輸送層が積層されているものであってもよく、また電荷輸送層上に電荷発生層が積層されているものであってもよい。また、必要に応じて、裏面層に導電性又は絶縁性の保護膜が形成されていてもよい。さらに、上記各層間の接着性を向上させるための接着層、あるいは電荷のブロッキングの役目を果たすブロッキング層等の中間層などが形成されているものであってもよい。

本発明の電子写真感光体に用いられる導電性基板材料としては、公知のものなど各種のものを使用することができ、具体的には、例えば、アルミニウム、真鍮、銅、ニッケル、鋼等の金属板若しくは金属シート、ブラックシート上にアルミニウム、ニッケル、クロム、パラジウム、グラファイト等の導電性物質を蒸着、スパッタリング、塗布等によりコーティングするなどして導電化処理を施したもの、あるいは、ガラス、プラスチック板、

の酸化物系半導体、アモルファスシリコンなどのシリコン系材料等の各種の無機材料、金属若しくは無金属フタロシアニン、シアニン、アントラセン、ビレン、ペリレン、ビリリウム塩、チアピリリウム塩、ポリビニルカルバゾール、スクエアリウム顔料等の各種の有機材料等を挙げることができる。

なお、これらは、1種単独で用いてもよく、あるいは、2種以上を混合するなどして、併用することもできる。

前記電荷発生層におけるバインダー樹脂としては、特に制限はなく、公知のものなど各種のものを使用でき、具体的には、例えば、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩ビ-酢ビ共重合体、ポリビニルアセタール、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリケトン、ポリアクリルアミド、ブチラール樹脂、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂等を使用するこ

布、紙等の基板に導電処理を施したもの等を使用することができる。

前記電荷発生層は少なくとも電荷発生材料を有するものであり、この電荷発生層はその下地となる基板上に電荷発生材料をバインダー樹脂を用いて結着してなる層を形成せしめることによって得ることができる。電荷発生層の形成方法としては、公知の方法等各種の方法を使用することができるが、通常、例えば、電荷発生材料をバインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗工液を、所定の下地となる基板上に塗布し、乾燥せしめる方法等を好適に使用することができる。

前記電荷発生層における電荷発生材料としては公知のものなど各種のものを使用することができ、具体的には、例えば、非晶質セレン、三方晶セレン等のセレン単位、セレン-テルル等のセレンの合金、As₂Se₃等のセレン化物若しくはセレン含有組成物、酸化亜鉛、CdS-S₂等の第Ⅱ及び第Ⅳ族元素からなる無機材料、酸化チタン等

とができる。

これらのバインダー樹脂は、1種単独で用いてもよく、あるいは、2種以上を混合物等として併用してもよい。

前記電荷輸送層は、電荷輸送物質である本発明のポリカーボネート共重合体の1種又は2種以上ののみで形成されていてもよく、また本発明のポリカーボネート共重合体に加えて、電荷発生層において用いられる如きバインダー樹脂を添加した電荷輸送層形成材料で形成されていてもよい。また、これらの電荷輸送層は、電荷輸送物質として、本発明のポリカーボネート共重合体からなる電荷輸送物質に加えて、更に他の電荷輸送物質を含んでいてもよい。このような電荷輸送層においては、電荷輸送物質成分の占める割合が高くなり、さらに優れた電気特性を有するものとなる。

この電荷輸送層の形成方法としては、公知の方法等の各種の方式を使用することができるが、通常、例えば、上記の電荷輸送層形成材料を適当な溶媒に分散もしくは溶解した塗工液を所定の下地

となる基板上に塗布し、乾燥する方式などを好適に使用することができる。

本発明のポリカーボネート共重合体に加えて電荷輸送層中に用いることのできる上記の電荷輸送物質としては、従来用いられている正孔輸送性物を使用することができる。

正孔輸送性物質としては、ビレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N、N-α-ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、p-ビロリジノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、1,3,3-トリメチルインド

ル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(α-メチル-p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-フェニル-3-(α-ベンジル-p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、スピロビラゾリン等のビラゾリン類、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-δ-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2

レニン-ε-アルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾン等の、ヒドラゾン類、2,5-ビ(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-[キノリル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-[レビジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-[6-メトキシ-ビリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-[ビリジル(5)]-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-

-メチルフェニル)ヘプタン、1,1,2,2-テドラキス(4-N,N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアミン類、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(メチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(エチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(ブロピルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(ブチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(イソブロピルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(第2級ブチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(第3級ブチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(クロロフェニル)ベンジジン等のベンジジン系化合物、トリフェニルアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ビレン-ホルムアルデヒド

樹脂、エチルカルバゾールーホルムアルデヒド樹脂等を挙げることができる。

なお、これらは、1種単独で用いてもよく、あるいは2種以上を混合するなどして併用してもよい。

前記電荷発生層、電荷輸送層の形成の際に使用する前記溶媒の具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、酢酸エチル、エチルセロソルブ等のエステル、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等を挙げることができる。

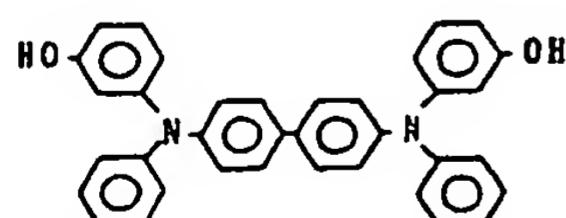
これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、あるいは2種以上を混合溶液として併用してもよい。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら例によりなんら限定されるものではない。

〔参考例1〕

特開昭64-9964号公報の実施例Ⅱの記載に従って、N, N'-ビス(3-メトキシフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミンを加水分解することにより、下記式



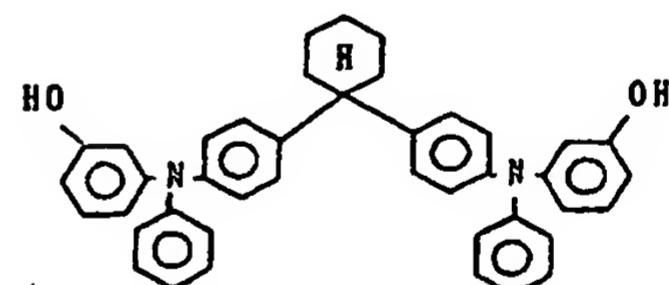
で表される構造を有するN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン($m.p = 112 \sim 116^\circ\text{C}$)を合成した。(収率83%)

各層の塗布は公知のものなど各種の塗布装置を用いて行うことができ、具体的には、例えば、アプリケーター、スプレーコーター、バーコーター、ディップコーター、ロールコーター、ドクターブレード等を用いて行うことができる。

本発明の電子写真感光体は、その作成時に電荷輸送層の塗工液が白化(ゲル化)したり、ソルベントクラックを発生することなく、しかも繰り返し長時間にわたって使用しても、優れた機械的強度及び電子写真特性を維持する実用上著しく優れた電子写真感光体であり、各種の電子写真分野に好適に利用することができる。

〔参考例2〕

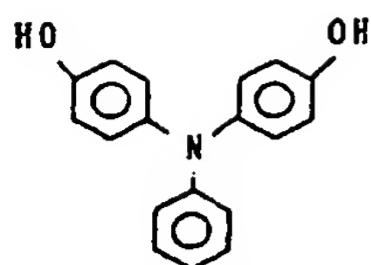
参考例1の方法に従って、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メトキシフェニル)-[1, 1'-ジフェニルシクロヘキシル]-4, 4'-ジアミンから下記構造式



で表されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-[1, 1'-ジフェニルシクロヘキシル]-4, 4'-ジアミンを合成した。

〔参考例3〕

参考例1の方法に従って、4, 4'-ジメトキシトリフェニルアミンから下記式



で表される構造を有する4,4'-ジヒドロキシトリフェニルアミンを合成した。

実施例 1

内容量1ℓのフラスコに、参考例1で合成されたN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン91g(0.175モル)と1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン20.1g(0.075モル)とを3規定濃度の水酸化ナトリウム水溶液600mLに溶解させた溶液と、塩化メチレン250mLを加え、外部冷却により液温を10℃付近に保ちながら、ホスゲンを340mL/分の割合で30分間吹き込んだ。その後、1時間攪拌し、重合させた。重合終了後、有機層に塩化メチレン500mLを加えて

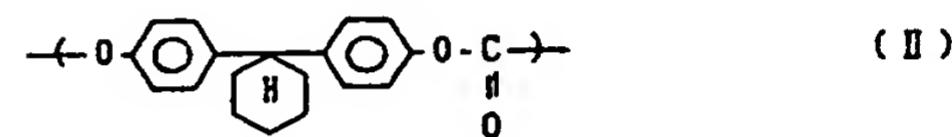
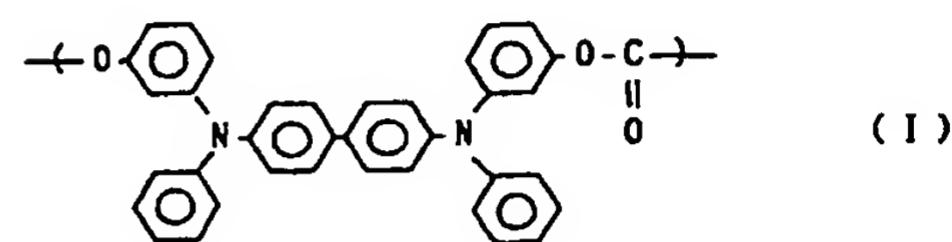
合体を10重量%含有するテトラヒドロフラン溶液を調製し、電荷輸送層形成用の塗工液とした。この塗工液は、1ヵ月間放置しても白濁、ゲルの発生等は見られなかった。

導電性基板をアルミニウムとして、下記のジスアゾ顔料を用いた約0.5μmの電荷発生層上に、この塗工液を浸漬塗工法により塗布し、乾燥後20μmの電荷輸送層を設けて積層型電子写真感光体を作製した。塗布時に電荷輸送層が結晶化することはなかった。また、この電子写真感光体のコロナ帯電直後の受容電位、暗所5秒後の表面電位、光照射後の残留電位、半減露光量等の電子写真特性は、ビスフェノールAを2官能性ヒドロキシリールアミン化合物と共に重合させて得られるポリカーボネート共重合体を用いた電子写真感光体(比較例1)に比べ良好な値を示した。さらに、ビスフェノールAからなるポリカーボネートをバインダー樹脂とする電子写真感光体(比較例2)の電子写真特性よりも良好な値を示した。電子写真感光体の電子写真特性は第1表に示す通りであ

稀釈し、水、希塩酸、水の順に洗浄した後、メタノール中に投入してポリカーボネート共重合体を得た。

このポリカーボネート共重合体は、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dLの溶液の20℃における還元粘度(η_{sp}/c)が0.58dL/gであった。

¹H-NMR分析により、このポリカーボネート共重合体は下記の繰り返し単位からなることが確認された。



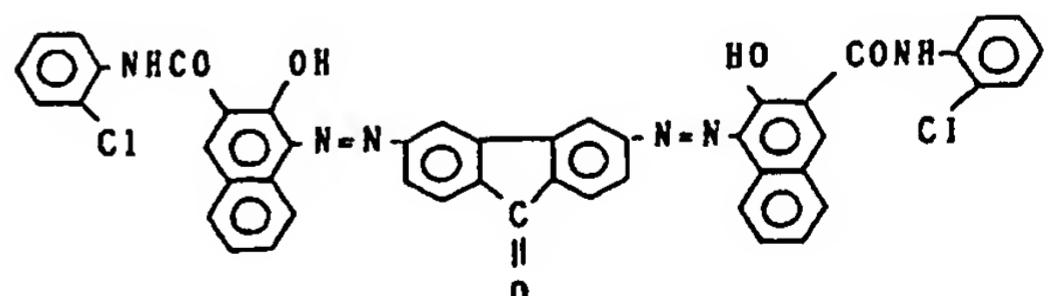
$$(I) / \{ (I) + (II) \} = 0.7$$

電荷輸送物質として上記ポリカーボネート共重

り、また、この電荷輸送層の表面硬度(鉛筆硬度: JIS-K-5400)はHであった。

電子写真特性は、静電気帶電試験装置EPA-8100(錦川口電機製作所製)を用いて測定した。-6kVのコロナ放電を行い、初期表面電位(V₀)、光照射(10Lux)後の残留電位(V_r)、半減露光量(E_{1/2})を測定した。

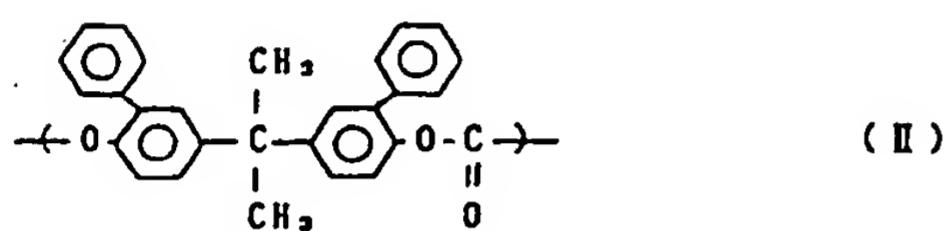
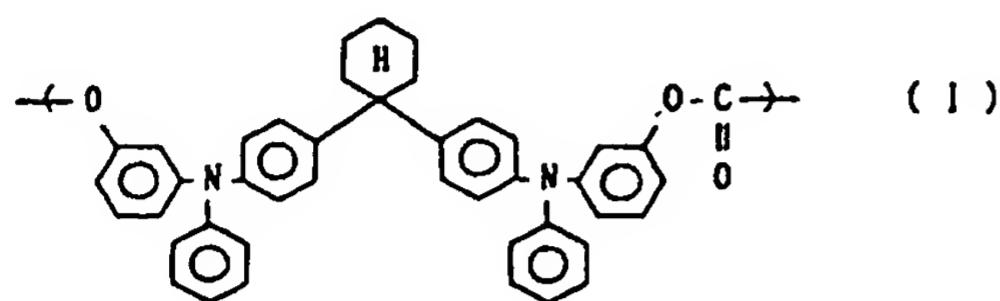
ビスアゾ顔料:



実施例 2

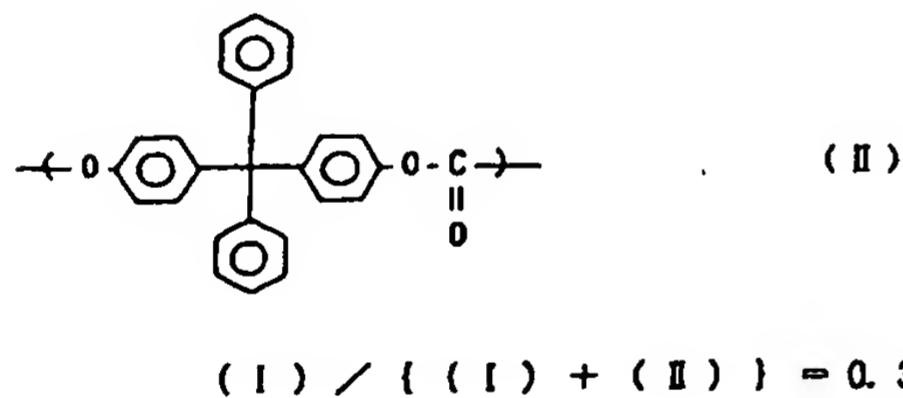
モノマーとして参考例2で合成されたN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-[1,1'-ジフェニルシクロヘキシル]-4,4'-ジアミン75.3g(0.125モ

ル) と、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 4.3 g (0.125 モル) とを用いた他は、実施例 1 と同様にして下記の繰り返し単位よりなるポリカーボネート共重合体 ($[\eta]_{sp/c} = 0.53 dL/g$) を得た。



$$(I) / ((I) + (II)) = 0.5$$

このポリカーボネート共重合体を用いて、実施例 1 と同様にして積層型電子写真感光体を作製した。塗工液の安定性、塗布時の結晶化の有無等は、



$$(I) / ((I) + (II)) = 0.3$$

このポリカーボネート共重合体を用いて、実施例 1 と同様にして積層型電子写真感光体を作製した。塗工液の安定性、塗布時の結晶化等は、実施例 1 と同様であった。電子写真感光体の電子写真特性は第 1 表に示す通りであり、電荷輸送層の表面硬度は 2 H であった。

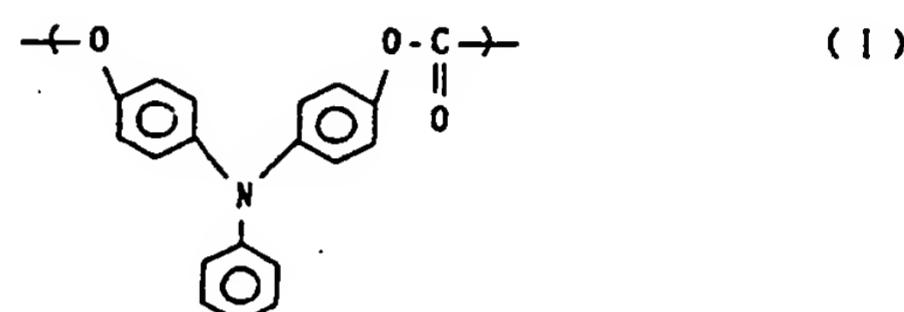
比較例 1

モノマーとして N, N' -ジフェニル- N, N' -ビス(3-ヒドロキシフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン 6.5 g (0.125 モル) と 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 2.8.5 g (0.125 モル) とを用いた他は実施例 1 と同様にして、下記の繰り返し単位からなるポリカーボネート共重合体

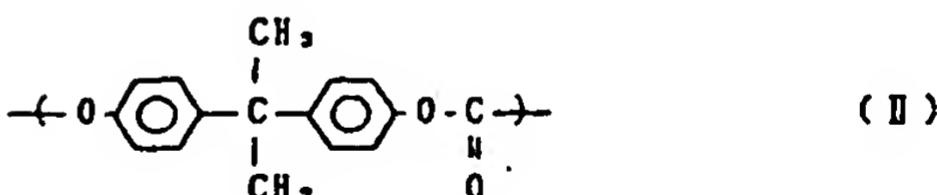
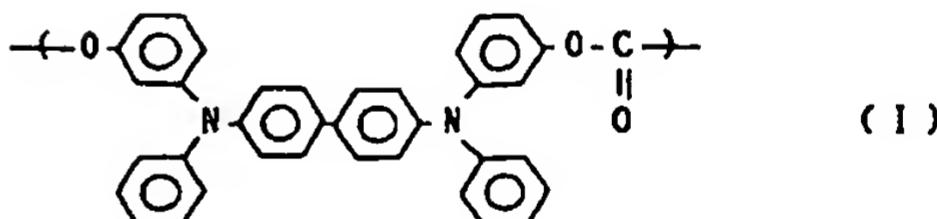
実施例 1 と同様であった。電子写真感光体の電子写真特性は第 1 表に示す通りであり、電荷輸送層の表面硬度は H であった。

実施例 3

モノマーとして参考例 3 で合成された 4, 4'-ジヒドロキシトリフェニルアミン 20.78 g (0.075 モル) と、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ジフェニルメタン 61.6 g (0.175 モル) とを用いた他は、実施例 1 と同様にして下記の繰り返し単位よりなるポリカーボネート共重合体 ($[\eta]_{sp/c} = 0.51 dL/g$) を得た。



($[\eta]_{sp/c} = 0.55 dL/g$) を得た。



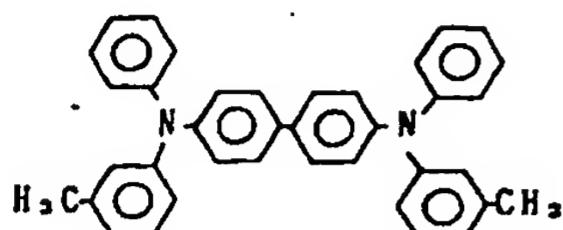
$$(I) / ((I) + (II)) = 0.5$$

この重合体を用いて実施例 1 と同様にして積層型電子写真感光体の作製を試みた。

その結果、電荷輸送層塗工液は 2 日目に白濁し、ゲルが発生した。また、塗布時に電荷輸送層の一部が結晶化(白化)した。また、この電荷輸送層の表面硬度は H であった。電子写真感光体の電子写真特性は第 1 表に示す通りであった。

比較例2

電荷輸送物質としてN, N' - ビス (3-メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - デジアミン



を50重量%と、ビスフェノールAを原料とするポリカーボネート50重量%の混合物の10重量%テトラヒドロフラン溶液を調製し、これを電荷輸送層の塗工液として用い、実施例1と同様にして積層型電子写真感光体の作製を行った。

その結果、塗工液は2日目に白濁し、ゲルが発生し、塗布時に電荷輸送層の一部が結晶化(白化)した。またこの電荷輸送層の表面硬度は4Bであった。得られた積層型電子写真感光体の電子写真特性は第1表に示す通りであった。

以下余白

第1表 電子写真特性

	初期表面電位 V ₀ (V)	残留電位 V _r (V)	半減露光量 E _{1/2} (Lux · sec)
実施例1	-759	-1	0.72
実施例2	-742	-2	0.76
実施例3	-740	-2	0.79
比較例1	-733	-2	0.82
比較例2	-752	-3	0.84

〔発明の効果〕

本発明のポリカーボネート共重合体は光導電性を有し、これを電荷輸送物質として電子写真感光体の電荷輸送層の形成に用いた場合、塗工液が白化(ゲル化)したり、ソルベントクラックを発生することなく、繰り返し長時間にわたって使用しても、優れた機械的強度及び電子写真特性を維持する実用上著しく優れた電子写真感光体を得ることができる。従って本発明の工業的価値は大である。

出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 穂高哲夫